

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2633469号

(45) 発行日 平成 9 年 (1997) 7 月 23 日

(24) 登録日 平成 9 年 (1997) 4 月 25 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 4		C 0 4 B 38/00	3 0 4 A
C 0 1 B 31/36			C 0 1 B 31/36	A
C 0 4 B 35/573			C 0 4 B 35/56	1 0 1 W

請求項の数15(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-100149
(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 5 月 13 日
(65) 公開番号 特開平6-321653
(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 11 月 22 日
(31) 優先権主張番号 9 3 0 6 0 1 5
(32) 優先日 1993 年 5 月 13 日
(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(73) 特許権者 591282560
ベシネ・ルシエルシュ (グループマン・
ダンテレ・エコノミツク・レジ・パー
ル・ロルドナンス・ドユ・23・セブタン
ブル・1967)
フランス国、92400・クールボワ、
ラ・デフアンス・5、プラス・デ・ポー
ジユ・10、イムーブル・パルザツク
(72) 発明者 マリ・ブラン
フランス国、38430・モアラン、ラ・チ
ユイルリー・バティモン・アー、アブニ
ユ・マリユス・シヨロ、8
(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外 2 名)

審査官 三崎 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素含有樹脂を含浸させたポリウレタンフォームから炭化ケイ素フォームを製造する方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリウレタンフォームから炭化ケイ素フ
ォームを製造する方法であって、

a) ポリウレタンフォームを製造し、

c) 温度を約 5 °C/分の温度上昇速度で漸進的に 2 5 0
°Cまで上昇させて樹脂を重合し、

d) 不活性雰囲気下で温度を 2 5 0 °Cから 1 0 0 0 °Cま
で漸進的に上昇させて、ポリウレタンフォーム及び樹脂
を同時に炭化し、

e) 不活性雰囲気下で温度を約 3 °C/分の温度上昇速度
で 1 0 0 0 °Cから 1 3 0 0 ~ 1 6 0 0 °Cの温度 T まで漸
進的に上昇させ、常に不活性雰囲気下で温度 T を 2 時間
維持して、ポリウレタンフォーム及び樹脂の炭化によっ
て生成した炭素で樹脂懸濁液中に含まれるケイ素を浸炭
させ、

2

f) このようにして得られた炭化ケイ素を冷却すること
からなり、

ポリウレタンフォームの製造 a) が、

a 1) S i 対樹脂の重量比を 0. 5 8 ~ 1. 1 7 として
粉末形態の S i を少なくとも 1 種の酸素含有有機樹脂と
任意の溶媒に懸濁させた懸濁液をポリウレタンフォーム
に含浸させ、

a 2) 樹脂対ポリウレタンの重量比が 2. 5 ~ 5 になる
ように過剰懸濁液を除去することからなることを特徴と
する方法。

【請求項 2】 段階 d) における平均温度上昇速度が 1
~ 1 0 °C/分であり、段階 e) における温度 T が 1 3 0
0 ~ 1 4 0 0 °Cであり、段階 d) 及び e) の不活性雰
気中の酸素含量と窒素含量はそれぞれ 1 0 0 p p m 未
満、1 % 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の

3

ポリウレタンフォームから比表面積の大きい炭化ケイ素フォームを製造する方法。

【請求項3】 不活性雰囲気がアルゴンからなることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】 段階d)中に、雰囲気の平均循環速度が0.0~1cm/秒、好ましくは0.05~0.2cm/秒であることを特徴とする請求項2又は3に記載の方法。

【請求項5】 温度Tが1400~1600℃であることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタンフォームから炭化ケイ素フォームを製造する方法。

【請求項6】 樹脂から得られたポリマーがその分子中に、少なくとも15重量%、好ましくは少なくとも25重量%の酸素原子を含んでいることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の炭化ケイ素フォームを製造する方法。

【請求項7】 懸濁液中に含まれる樹脂がフルアリル樹脂であることを特徴とする請求項6に記載の炭化ケイ素フォームを製造する方法。

【請求項8】 懸濁液中に含まれるケイ素が、75μm未満の平均値を中心とする粒子寸法を有することを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の炭化ケイ素フォームを製造する方法。

【請求項9】 懸濁液中に含まれるケイ素の平均粒子寸法が10μm未満であることを特徴とする請求項8に記載の炭化ケイ素フォームを製造する方法。

【請求項10】 炭化ケイ素を最後に酸化処理して、過剰炭素を除去することを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の炭化ケイ素フォームを製造する方法。

【請求項11】 段階a1)の前に、約4%のナトリウム溶液を用いて、アルカリ性溶液による侵食を65℃で5~10分間実施することを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の炭化ケイ素フォームを製造する方法。

【請求項12】 請求項1から5及び8から11のいずれか一項に記載の比表面積の大きい炭化ケイ素を担体として含む触媒を製造する方法であって、前記炭化ケイ素に、白金、ロジウム又はパラジウムを主成分とする活性相を含浸させることを特徴とする製造方法。

【請求項13】 反応ガスに容易に接近できる開口巨視細孔を多く含む、特に触媒又は触媒担体として使用される炭化ケイ素であって、

BET比表面積が10~50m²/gであり、標準偏差を0.0160μm未満として、0.0275~0.0350μmを中心とする細孔直径を有する中間細孔の第一のモードと、標準偏差を50μm未満として、100~150μmを中心とする細孔直径を有する巨視細孔の第二のモードとの2つのモードの細孔率を有し、且つ炭化物中の残留ケイ素が0.1重量%以下であ

4

ることを特徴とする炭化ケイ素。

【請求項14】 ダルシー透過係数 k_1 が4~12×10⁻⁹m²であり、非ダルシー透過係数 k_2 が1.1~1.7×10⁻⁴mであることを特徴とする請求項13に記載の炭化ケイ素。

【請求項15】 特にディーゼルエンジンの排気ガス用フィルターの製造に使用される炭化ケイ素であって、BET比表面積が5m²/g未満であり、

非常に少数の中間細孔と、標準偏差を30~50μmとして、100~150μmを中心とする細孔直径を有する巨視細孔との細孔率分布を有し、かつ炭化物中の残留ケイ素が0.1重量%以下であることを特徴とする炭化ケイ素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学工業若しくは石油化学工業用の触媒若しくは触媒担体として、又は排気マフラー用の触媒若しくはフィルターとして使用される炭化ケイ素製の多孔質構造体又はフォームの技術分野に関する。

【0002】

【従来の技術】ヨーロッパ特許EP-B-0313480(Pechiney Electrometallurgie)は、SiO₂+Si混合物を0.1~1.5hPaの圧力で1100~1400℃の温度に加熱してSiO蒸気を発生させ、比表面積が200m²/gより大きい反応性炭素上でこれらの蒸気を1100~1400℃の温度で反応させることからなる、比表面積が少なくとも100m²/gで、触媒担体として使用される炭化ケイ素粒子の製造方法を開示している。

【0003】ヨーロッパ特許出願公開EP-A-0440569(Pechiney Electrometallurgie)は、ソリッドカーボンネットワーク(solid carbon network)を提供し得る炭化性の重合及び/又は共重合性有機化合物を、炭素による還元が可能な金属粉末、メタロイド粉末又はその化合物の1種と混合し、この混合物を成形し、有機化合物を架橋又は硬化させ、前記化合物を500~1000℃で炭化させ、次いで炭化を完了させるために成形した混合物を熱処理することを特徴とする比表面積の大きい耐火性炭化物の多孔質固体物の製造方法を開示している。

【0004】ヨーロッパ特許出願公開EP-A-0511919(Pechiney Electrometallurgie)は、触媒活性物質を担持させる担体を開示している。この担体は、必要な処理条件下で有利な機械的性質又は物理的性質を有するが、比表面積は中程度である。触媒活性物質である金属炭化物は、金属の還元性化合物を有機化合物溶液に懸濁させた懸濁液に担体を浸漬し、この化合物を炭化し、金属化合物を還元し、

金属を浸炭して得られる。このようにして得られた炭化物は比表面積が大きい。担体は好ましくは、ケイ素、炭素及び有機樹脂を含むペーストを炭化して製造した炭化ケイ素からなる。

【0005】未公開のヨーロッパ特許出願92-420429 (GIE Pechiney Recherche) は、化学工業若しくは石油化学工業用又は排気マフラ用の触媒又は触媒担体として使用される金属炭化物フォーム又は炭化ケイ素フォーム、及びこのフォームの製造方法を開示している。フォームは、ケージが相互接続された三次元網の形態であり、ケージ縁部の長さは50~500 μm 、BET比表面積は20~100 m^2/g である。製造方法は、炭素フォームを出発材料とし、二酸化炭素による活性化処理で比表面積を増し、最後にこのようにして活性化したフォームを、得たい金属の炭化物の当該金属の揮発性化合物と接触させることからなる。

【0006】これらの方法のいずれも、ケイ素を含む有機懸濁液を有機フォーム前駆体と接触させることは記述していない。

【0007】ヨーロッパ特許出願公開EP-A-0337285は、ポリウレタンフォームから無機フォームを製造する方法を開示しているが、最後の熱分解は窒素下で行われるため、固体炭化ケイ素よりもむしろ、 SiO_2 及び/又はオキシ窒化ケイ素からなる表面付着物が得られる (EP 0337285, A2, column 8, lines 45-47 参照)。

【0008】

【発明が解決しようする課題】触媒の比表面積は3つの型の細孔率：平均直径が2 μm よりも大きい細孔による巨視細孔率、平均直径が30~350 オングストロームの細孔による中間細孔率及び平均直径が5~15 オングストロームの細孔による微小細孔率によって決まる。触媒は、処理すべきガスが触媒活性を担う微小細孔、特に中間細孔に接近するのに十分な巨視細孔率を有していなければならない。

【0009】ある触媒用途では、特に排気ガスの酸化を触媒するには、担体又は触媒の寸法形状を選択し、これをモノリシックな片の形態に製造して、触媒をその巨視細孔率により処理すべきガスに接近させ得ることが必要である。ディーゼルエンジン用排気フィルターでは、問題は実質的に同じであるが、中間細孔率がそれほど高くなくてもよい。何故ならば、濾過は触媒反応ではなく、物理的現象にのみ関与するからである。

【0010】本発明者等は、モノリシック形態であり、且つ開口巨視細孔率 (open macroporosity) が大きいために反応ガスに容易に接近できるほぼ純粋な炭化ケイ素フォーム製の触媒担体の製造を問題とした。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述した特性を有する炭化ケイ素製の触媒担体又はフィルターをポリウレタンフォームから製造する方法に関し、本方法は、ポリウレタンフォームにケイ素の重合性有機樹脂懸濁液を含浸させ、ポリウレタンフォームを高温に加熱しながら、順次樹脂を重合し、樹脂及びポリウレタンフォームを炭化し、最後に樹脂及びフォームから生成した炭素を浸炭させることからなる。

【0012】本発明は更に、触媒チャンバー又はディーゼルエンジン用フィルターの製造に適用され得る多孔質炭化ケイ素構造体に関する。

【0013】本発明のポリウレタンフォームから比表面積の大きい炭化ケイ素を製造する方法は、

- a) このポリウレタンフォームを製造し、
- b) 必要とあれば、溶媒を加熱して除去し、
- c) 温度を約5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の温度上昇速度で漸進的に250 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇させて樹脂を重合し、
- d) 不活性雰囲気下で温度を250 $^{\circ}\text{C}$ から1000 $^{\circ}\text{C}$ まで漸進的に上昇させて、ポリウレタンフォーム及び樹脂を同時に炭化し、

e) 不活性雰囲気下で温度を約3 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の温度上昇速度で1000 $^{\circ}\text{C}$ から1300~1600 $^{\circ}\text{C}$ の温度Tまで漸進的に上昇させ、常に不活性雰囲気下で温度Tを2時間維持して、フォーム及び樹脂の炭化によって生成した炭素で樹脂懸濁液中に含まれるケイ素を浸炭させ、

f) このようにして得られた炭化ケイ素を冷却することからなり、ポリウレタンフォームの製造a) が、

- a1) Si対樹脂の重量比を0.58~1.17、好ましくは0.58~0.8として粉末形態のSiを少なくとも1種の酸素含有有機樹脂/任意の溶媒に懸濁させた懸濁液をポリウレタンフォームに含浸させ、
- a2) 樹脂対ポリウレタンの重量比が2~2.5になるように過剰懸濁液を除去することからなることを特徴とする。

【0014】以下で、これらの連続する段階の各々を詳しく説明する。

【0015】a1) ケイ素粉末の有機樹脂懸濁液をポリウレタンフォームに含浸させる。

【0016】a2) ポリウレタンに浸み込む樹脂とポリウレタンとの重量比が2.5~5になるように過剰懸濁液を除去する。

【0017】樹脂の選択は、以下の2つの項目：樹脂粘度及び重合樹脂分子中の酸素重量%によって規定される。樹脂懸濁液がフォーム中心まで浸透し得るように3 Pa.s未満とかなり低い粘度を選択しなければならない。この粘度は、樹脂を溶媒 (例えばアルコール) で希釈するか又は非常に細かいカーボンブラックを加えて調節してもよい。縁部が30 mmの立方体フォーム試料を浸漬させて、樹脂がうまく中心まで浸透したかどうかを検査することからなる予備試験を適用することが有効で

あり得る。

【0018】酸素重量%は非常に重要である。何故ならば、酸素は含浸フォームの炭化時に、発生する炭素を徐々に酸化させてこの炭素の活性化を、即ち中間細孔の発生及び比表面積の増加を助長するからである。樹脂から得られるポリマー中の酸素重量比が少なくとも15%、好ましくは約25%でなければならないことが判明した。これらの樹脂には、ポリカーボネート、ポリエステル、特に酸素重量比が約26%のフルフリルアルコールを重縮合して得られる重合体が含まれ、これらは好ましいポリマーを構成する。

【0019】ケイ素粒子の直径分布は、75 μ m未満、好ましくは10 μ m未満の(容量)平均値D50を中心としなければならない。

【0020】含浸懸濁液の量及び組成は2つの係数：

a = 樹脂重量/ポリウレタン重量 = M_r/M_{pu} 、

b = ケイ素重量/樹脂重量 = M_{si}/M_r 、

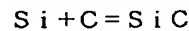
によって規定される。

【0021】以下で樹脂重量 M_r を問題とする場合、全樹脂と任意の重合触媒とを考察しなければならない。例えば、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい樹脂であるフルフリルアルコールに触媒として加えられる。

【0022】係数aに関して言えば、係数aが小さすぎると、得られる炭素構造体が非常に多孔質であるため、機械耐性が不十分となり、係数aが大きすぎると、巨視*

$$R_x (\%) = 100 \cdot M_c / (M_{pu} \cdot (1+a)) \\ = 100 \cdot x \cdot (d_c/d_{pu}) / (1+a) \quad (1)$$

係数bはSiCの生成反応：



の化学量論から容易に導き出される。

【0026】ケイ素重量 $M_{si} = (28/12) \cdot M_c = 2.333 \cdot M_c$

$$M_{si} = 2.333 \cdot (R/100) \cdot M_{pu} \cdot (1+a) \quad (2)$$

及び

$$M_{si} = b \cdot M_r$$

$$\text{式中 } b = (M_{si}/M_{pu}) \cdot (M_{pu}/M_r)$$

$$b = 2.333 \cdot (R/100) \cdot (1+a) \cdot (1/a) \quad (3)$$

が導かれる。

【0028】本発明の分野では、xは一般に約0.5、★

$$R = 100 \cdot (0.5 \cdot 2/0.8) / (1+a) = 125 / (1+a) \quad (4)$$

となる。(4)を(3)に代入すると、 $b = M_{si}/M_r$ ★ ☆の値は、

$$b = 2.333 \cdot (R/100) \cdot (1+a) \cdot (1/a) = 2.917/a \quad (5)$$

となる。

【0029】最後の式(5)は、混合物の製造中に重量 M_r の樹脂に重量 $b \cdot M_r$ のケイ素を加える場合、樹脂対ポリウレタンの重量比aが2.917/bを越えてはならないことを明示している。

【0030】例えば、b値が0.79の場合、aの最大値は3.7、対応する収率Rは約27%である。

* 細孔構造が樹脂の炭化産物によって閉鎖されて、保持されないことは明白である。しかしながら、樹脂の量は、ポリウレタン塊を中心まで含浸させるのに十分でなければならない。かくして、熱間樹脂粘度は重合触媒の量を変えて、冷間粘度はアルコール中で樹脂を希釈するか又はカーボンブラックを加えて調整する必要があることが分かる。

【0023】本発明者等は、この係数aが2.5〜5でなければならないことを見出した。aの値がこのように限定される理由を以下に示す。

【0024】ポリウレタン及び樹脂の炭化によって生成した炭素は、 V_c に等しい一定の“実在”又は“実”体積(炭素重量 M_c 対炭素密度 d_c 比)を占める。十分な強度の炭素フォームを得るには、この炭素体積 V_c が初期ポリウレタンの“実在”又は“実”体積 V_{pu} 。(ポリウレタン重量 M_{pu} 対ポリウレタン密度 d_{pu} 比)の少なくとも25%を占める必要がある。炭素フォームの巨視細孔構造を維持するには、この炭素体積 V_c が初期ポリウレタンの“実在”又は“実”体積 V_{pu} の少なくとも100%を占める必要がある。炭化体積収率を示す比 V_c/V_{pu} をxとすると、xは以下の範囲になければならない：

$$0.25 < x < 1$$

単純計算でxに対応する重量収率 R_x を算出することができる。

【0025】

※ (Si及びCの原子重量はそれぞれ28及び12である)。

【0027】(1)によれば、 $M_c = (R/100) \cdot M_{pu} \cdot (1+a)$ であり、最後に、この式から、

★炭素及びポリウレタンの密度はそれぞれ約2及び0.8

【0031】極端な場合、

$$x = 0.25, a = 2.5, b = 0.58$$

$$x = 1, a = 5, b = 1.17$$

となる。

【0032】実際には、ケイ素の樹脂懸濁液を係数bで規定される比率で調製する。フォームは、場合によっては減圧下又は加圧下で単にこの樹脂に浸漬させて含浸さ

せる。フォームが実際に中心まで含浸していることを検査する。一般に、計量で検査する含浸度は係数aの規定値よりも大きい。そこで、この係数aが得られるまで過剰量の樹脂を遠心分離で除去する。係数aが得られたかどうかは計量によって確かめる。この1000rpmの*

$$\begin{aligned} c &= (M_{p,u} + M_r + M_{s,i}) / M_{p,u} \\ &= M_{p,u} \cdot (1 + a + b \cdot a) / M_{p,u} \\ &= 1 + a \cdot (b + 1) \end{aligned}$$

に等しいか又は(5)を(6)に代入すると、式：

$$c_{max} = 3.917 + a = 3.917 + 2.917/b$$

が成り立つ。

【0034】従って、試料を連続的に計量して、遠心分離をチェックする。この作業は、総重量が $C_{max} \cdot M_{p,u}$ 以下になるまで継続する。

【0035】c) 温度を約5℃/分の温度上昇速度で漸進的に250℃まで上昇させて懸濁液中に含まれる樹脂を重合する。

【0036】d) 不活性雰囲気下で温度を1℃/分～10℃/分の温度上昇速度で250℃から1000℃まで漸進的に上昇させて、ポリウレタンフォーム及び樹脂を同時に炭化する。

【0037】不活性雰囲気とは、高温でSiに対して非反応性の雰囲気を意味する。特に、不活性雰囲気中の酸素含量と窒素含量はそれぞれ100ppm未満、1%未満でなければならない。不活性雰囲気は有利には、商業的に純粋なアルゴン流からなる。

【0038】この段階中の掃去ガスの平均速度が0.0～1cm/秒、好ましくは0.01～1cm/秒、より*

$$M_{s,i,c} / M_{p,u} = 3.333 \cdot 1.25 = 4.17 \quad (8)$$

が成立する。

【0042】この最後の式によって、所与の重量の初期ポリウレタンから得られるべき炭化ケイ素の理論重量を算出することができる。

【0043】最終温度Tの選択は、所望される中間細孔容積の寸法によって規定される。温度Tが高くなれば、この容積は小さくなる。従って、触媒担体を製造するには1300℃～1400℃の温度Tが好ましいが、ディーゼルエンジンフィルターを製造するには、更に高温の1400℃～1600℃の温度Tが好ましい。

【0044】第1の場合の製品は、開口巨視細孔率が大きいために反応ガスに容易に接近できる炭化ケイ素の触媒又は触媒担体であり、BET比表面積が10～50m²/gであり、二モード細孔率が、標準偏差を0.0160μm未満とし、0.0275～0.0350μmの細孔直径値を中心とする中間細孔率と、標準偏差を50μm未満とし、100～150μmの細孔直径値を中心とする巨視細孔率とからなり、炭化物の残留ケイ素量が0.1重量%以下であることを特徴とする。

【0045】初期ポリウレタンフォームの開口細孔率がゼロであるか又は検討する用途には不十分な場合、段階

* 遠心分離を数時間実施してもよい。

【0033】含浸フォーム中の含浸物質の量を計量検査するために、総重量(フォーム+含浸物質)対ポリウレタンフォームの重量比cを使用する。この比率は、

$$(6)$$

※好ましくは0.05～0.2cm/秒ならば、最終的な炭化ケイ素で最良特性が得られることも判明した。

【0039】e) 不活性雰囲気下で温度を約3℃/分の温度上昇速度で1000℃から1300～1600℃の温度Tまで漸進的に上昇させ、常に不活性雰囲気下で温度Tを2時間維持して、フォーム及び樹脂の炭化によって生成した炭素で樹脂懸濁液中に含まれるケイ素を浸炭させる。

【0040】単に炭化物フォームを計量することによって、全ての有効炭素がSiCに変換したことを確認することができる。SiC重量 $M_{s,i,c}$ と炭素重量 M_c との関係を化学量論式：

$$M_{s,i,c} = M_c \cdot (40/12) = 3.333 \cdot M_c$$

で表す。

【0041】式(1)によれば、

$$R_x (\text{分数}) = M_c / (M_{p,u} \cdot (1 + a))$$

$$M_c = R_x \cdot M_{p,u} \cdot (1 + a)$$

$$M_{s,i,c} / M_{p,u} = 3.333 \cdot R_x \cdot (1 + a)$$

式(4)が満たされれば、最終的に

$$(8)$$

30 a1)及びa2)の前に、ポリウレタンフォームをソーダ溶液で侵食して、所望の開口細孔率を得ることが可能である。この侵食を、4(重量)%ソーダ溶液中において、約65℃の温度で約5～10分間実施することが好ましい。

【0046】本発明の炭化物の透過性を、重晶石から製造した寸法形状が同一の従来型触媒担体の透過性と比較した。これは実際、多量の排気ガス流中で極めて大きな圧力降下を引き起こしてはならない排気マフラ用触媒で非常に重要な使用特性である。

40 【0047】長さ単位当たりの圧力降下P/lは式：

$$P/l = \mu \cdot d / k_1 \cdot S + m \cdot d^2 / k_2 \cdot S^2$$

(式中、Pは圧力降下、lは試料の長さ、Sは試料の横断面積、μは流体粘度、mは流体密度、dは流体の容積流量、 k_1 及び k_2 は2つ共、試料の透過性を示す係数であり、 k_1 はいわゆるダルシー透過係数、 k_2 はいわゆる非ダルシー透過係数である)で表される。

【0048】他の全てが同じとすれば、 k_1 及び k_2 が高くなると、圧力降下Pは小さくなり、即ち透過性が高くなることに留意すべきである。

50 【0049】従来の重晶石触媒及び本発明のSiCフォ

ームの係数 k_1 、 k_2 の値を以下の表に示す。
【0050】

*【表1】

	k_1 (m ²)	k_2 (m)
堇青石触媒	9×10^{-9}	1.4×10^{-4}
SiCフォーム	8×10^{-9}	1.4×10^{-4}

【0051】本発明の炭化ケイ素及び堇青石の係数 k_1 、 k_2 がほぼ同じであり、従ってこれらの触媒の透過性が同等であることがこの表から明白である。

【0052】従って、堇青石と同様に、炭化ケイ素フォームにその後、触媒として使用される白金、ロジウム又はパラジウムを主成分とする活性相を含浸させることができる。

【0053】第2の場合の製品は、開口巨視細孔率が大きいためにガスに容易に接近できる炭化ケイ素フィルターであり、BET比表面積が5 m²/g未満であり、細孔率が、非常に低い中間細孔率と、標準偏差を30~50 μmとし、100~150 μmの細孔直径値を中心とする巨視細孔率とからなり、炭化物中の残留ケイ素量が0.1重量%以下であることを特徴とする。

【0054】

【実施例】

実施例1

容積が90 cm³、見掛け密度が0.03 g/cm³のポリウレタンフォーム試料を4%ソーダ溶液で55℃にて8分間侵食した。18.4%の重量損失が認められた。従って、出発時の計量値が2.7 gのフォームの重量は2.20 g以下になった。重縮合触媒として使用するが、約170℃を超えないと作用が開始しない5%ヘキサメチレンテトラミンと95(重量)%フルフリルアルコールとの混合物を製造した。従って、混合物は室温では安定したままで、樹脂を重合させずに後の処理を行うことができた。平均粒子直径が60 μmの粉末形態のケイ素を、樹脂10 gに対してケイ素7.9 gの割合で加えた。従って、係数bは0.79に等しくなった。次いで、含浸がフォームの中心に達するまで、ポリウレタンフォームを製造した懸濁液に浸漬させた。次いで、遠心分離を実施して、試料に浸み込んだ樹脂の重量を5.52 gまで減少させた。このときケイ素重量は4.36 gであり、含浸試料の総重量は12.08 gであった。係数aは5.52/2.20=2.51に等しく、比率cは12.08/2.20=5.49で、これは $C_{max}=3.917+2.917/b=7.61$ よりも低い値であった。

【0055】従って、含浸が不十分であり、SiCの量は理論量よりも少なくなり、浸炭フォーム中には過剰炭素が存在した。

【0056】次いで含浸フォームを熱処理して、順次以

下の処理を行った：温度を約5℃/分の温度上昇速度で250℃に上昇させて樹脂を重合し、非酸化雰囲気下で温度を約1℃/分の温度上昇速度で250℃から1000℃まで上昇させて、ポリウレタンフォーム及び樹脂を炭化し、非酸化雰囲気下で温度を約3℃/分の温度上昇速度で1000℃から1350℃まで上昇させ、常に非酸化雰囲気下にて1350℃で2時間維持して、フォーム及び樹脂の炭化によって生成した炭素でケイ素を浸炭させる。

【0057】この処理の後、得られたフォームの重量は6.98 gであった。空気中にて800℃で更に処理すると、過剰炭素の燃焼に対応して6.5%の重量損失が観察された。そのためSiCフォームの重量は、(8)によれば最大理論量(4.17×2.20=9.147 g)よりも少ない6.53 gまで減少した。残留ケイ素の量は1%を遥かに下回った。

【0058】実施例2

容積が43.75 cm³、見掛け密度が0.07 g/cm³のポリウレタンフォーム試料を4%ソーダ溶液で65℃にて8分間侵食した。重量損失は認められなかった。使用したフォームには開口細孔があった。従って、試料の重量は3.06 gであった。95(重量)%フルフリルアルコールと5%ヘキサメチレンテトラミンとの混合物を実施例1と同様に製造した。平均粒子直径が60 μmの粉末形態のケイ素を、実施例1と同様に樹脂10 gに対してケイ素7.9 gの割合でこの混合物に加え、また含浸を容易にするために樹脂10 gに対して0.15 gのカーボンブラックを加えた。係数bは0.79に等しいままであった。次いで、含浸がフォームの中心に達するまで、ポリウレタンフォームを製造した懸濁液に浸漬させた。次いで、遠心分離を実施して、試料に浸み込んだ樹脂の重量を11.74 gまで減少させた。このときケイ素重量は9.28 gであり、含浸試料の総重量は24.08 gであった。係数aは11.74/3.06=3.84に等しく、比率cは24.08/3.06=7.86で、これは $C_{max}=3.917+2.917/b=7.61$ よりも僅かに大きい値であった。

【0059】従って、含浸が僅かに過剰であり、更にカーボンブラックを樹脂に加えて僅かなケイ素過剰にしなければならない。実際には、これは炭素及びケイ素の理論量に非常に近く、SiCの量も浸炭フォーム中の炭素

を過剰にせずに理論量に非常に近くなった。実際には、実施例1の条件下で熱処理した後に得られたフォームの重量は13.30gであり、(8)によれば $4.17 \times 3.06 = 12.8 \text{ g [sic]}$ の最大理論量よりわずかに多くなった。残留ケイ素の量は1%未満のままであった。

【0060】実施例3

容積が72 cm³、見掛け密度が0.067 g/cm³のポリウレタンフォーム試料を4%ソーダ溶液で65℃にて8分間侵食した。2.33%の重量損失が認められた。従って、初期重量が4.83gのフォームは4.72g以下になった。95(重量)%フルフリルアルコールと5%ヘキサメチレンテトラミンとの混合物を実施例1と同様に製造した。平均粒子直径が60 μmの粉末形態のケイ素を、樹脂10gに対してケイ素7.9gの割合でこの混合物に加えた。従って係数bは0.79に等しかった。次いで、含浸がフォームの中心に達するまで、ポリウレタンフォームを製造した懸濁液に浸漬させた。次いで、遠心分離を実施して、試料に浸み込んだ樹脂の重量を19.24gまで減少させた。このときケイ素重量は15.2gであり、被含浸試料の総重量は39.16gであった。係数aは $19.24/4.71 = 4.08$ に等しく、比率cは $39.16/4.72 =$

* 8.30で、これは

$$C_{max} = 3.917 + 2.917/b = 7.61$$

よりも大きい値であった。

【0061】従って、含浸が過剰であり、SiCの量は理論量よりも多くなった。実際には、実施例1の条件下で熱処理した後に得られたフォームの重量は23.1gであり、(8)によれば $4.17 \times 4.71 = 19.7 \text{ g}$ の最大理論量よりも多くなった。残留ケイ素の量は1%未満のままであった。

10 【0062】実施例4

実施例2で得られた炭化物フォームの細孔組織を、未公開のヨーロッパ特許出願第92-420429号に開示されている、炭素フォームと一酸化ケイ素とを反応させて得られる“SiO”と称する炭化物フォームの細孔組織と比較分析した。後者のフォームは浸炭後にかなりの量の未反応炭素を含んでいるので、その後空気中にて800℃で3時間の酸化処理を施して、この過剰炭素を除去した炭化物フォームも比較の対象とした。この処理は、ごく僅かしか又は全く炭素を含まない実施例2のフォームにも適用した。以下の表では、処理を行った実施例2のフォームの欄に“酸化処理”と明記した。

【0063】

* 【表2】

フォーム	細孔	方法	最大値の 横座標 μm	最大値の 縦座標 cm ² /g	標準偏差 μm
		m ² /g			
実施例2	中間	窒素	0.0290	0.02106	0.0139
		39			
実施例2					
酸化処理	中間	窒素	0.0350	0.01825	0.0156
		26			
SiO	中間	窒素	0.0124	0.01825	0.0156
		156			
SiO					
酸化処理	中間	窒素	0.0124	0.01825	0.0156
		36			
実施例2	中間	水銀	0.0275	0.014	0.0087
実施例2	巨視	水銀	117.5	0.1025	41.97

【0064】第2の欄は、使用した方法で判明した細孔の種類(中間細孔又は巨視細孔)を記入した。使用した方法：窒素吸着又は水銀細孔計は第3の欄に記入した。窒素吸着の場合、BET比表面積もこの欄に記入した。第4及び第5の欄は細孔直径に対する細孔容積分布の最大値の横座標(μm)及び縦座標(cm³/g)を記入

した。最後に、第6の欄には分布の標準偏差を記入した。

【0065】この表からは、以下の結論を導き出すことができる。

【0066】一本発明の実施例2の炭化物フォームは、酸化処理の有無を問わず、二モード分布を有する。第1

のモードは $0.0290\mu\text{m}$ （非酸化フォーム）又は $0.0350\mu\text{m}$ （酸化フォーム）であり、各標準偏差は $0.139\mu\text{m}$ 及び $0.156\mu\text{m}$ である。酸化処理の作用は中間細孔の平均直径を増すことである。

【0067】-気体SiOから得られた炭化物フォームは、酸化前は低く、酸化後は同様の近隣値を中心とする中間細孔分布を有する。

【0068】-実施例2の炭化物フォームは、 $117.5\mu\text{m}$ で第2のモードを有する（巨視細孔）。図1では、実施例2の試料の細孔分布を示す。これらの巨視細孔の分布が $100\sim150\mu\text{m}$ を中心として非常に高いピークを形成することが非常によく分かる。これは、これらのフォームの主要特性のひとつである。

【0069】-最後に、窒素の吸着／脱着で計算した細

孔分布と水銀細孔計で測定した細孔分布との間に一致が認められる。

【0070】実施例5

重量が $1.05\sim1.14\text{g}$ で、細孔率が20個の細孔／インチ（ 25.4mm ）のポリウレタンフォームを含浸させて、以下の全ての実施例を実施した。含浸混合物は以下に示す条件下では、フルフリル樹脂（ 130g ）と、ヘキサメチレンテトラミン（5重量%の樹脂）と、粒子寸法が3～5ミクロンのケイ素とからなる。生成物（残留炭素を含まないSiC）を空气中で熱分解した後

に窒素吸着で比表面積を測定した。

【0071】

【表3】

1. 加熱プロセス及び上昇温度の作用:

	b	c	加熱 プロセス	反応器内の アルゴンの 線速度	比表面積
試験1	0.7	7.8	A*	0.4cm/秒	7.8m ² /g
試験2	0.7	7.5	B**	0.4cm/秒	4.7m ² /g
試験3	0.7	7.6	C***	0.4cm/秒	1.3m ² /g

A*: 5℃/分 20℃→ 250℃
 1℃/分 250℃→1000℃
 3℃/分 1000℃→1350℃
 1350℃で3時間

B**: 1℃/分 20℃→ 800℃
 0.3℃/分 800℃→1350℃
 1350℃で3時間

C***: 5℃/分 20℃→ 250℃
 1℃/分 250℃→1000℃
 3℃/分 1000℃→1500℃
 1500℃で3時間

2. 不活性ガスの流量（又は反応器の形状から脱するための不活性ガスの線速度）

の作用：

	b	c	加熱 プロセス	アルゴンの 線速度	比表面積
試験1	0.7	7.8	A*	0.4cm/秒	7.8m ² /g
試験4	0.7	7.5	A*	0.2cm/秒	14.4m ² /g
試験5	0.7	7.5	A*	0.08cm/秒	20.4m ² /g

【0073】

* * 【表5】

3. 因子bの作用：

$$b = \text{Si 重量} / \text{Pu 重量}$$

	b	c	加熱 プロセス	アルゴンの 線速度	比表面積
試験1	0.7	7.8	A	0.4cm/秒	7.8m ² /g
試験6	0.5	7.5	A	0.4cm/秒	13.2m ² /g

【図面の簡単な説明】

細孔容積の分布を示す。

【図1】本発明のフォーム試料中の細孔の直径に対する

【図1】

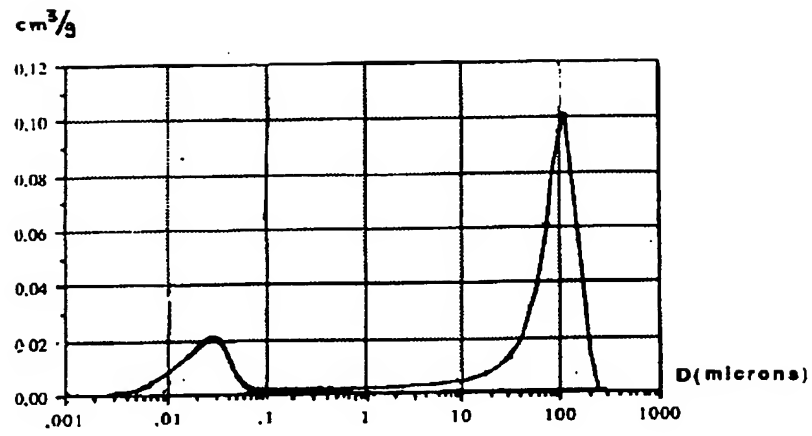


Fig 1

フロントページの続き

(72)発明者 ジェラルド・バリユエ
フランス国、38140・ラ・ミュレット、
リュ・ドユ・ブール、225

(56)参考文献 特開 平4-164873 (J P, A)